编号：

基于化学链燃烧生物质煤互补的天然气动力联产系统研究

范峻铭[1,2]，洪慧[1,*]，金红光[1]

(1. 中国科学院工程热物理研究所，北京，100190

2. 中国科学院大学，北京，100049)

摘　要　针对传统煤制天然气过程存在的能量利用不合理、碳捕集能耗过高等技术瓶颈，本文探索了一种能实现 CO_2 零排放的基于化学链燃烧的生物质煤互补天然气动力联产系统。生物质与煤互补从气化源头调节了合成气中 H_2/CO 比例，有利于甲烷化反应过程，化学链燃烧实现了零能耗的 CO_2 捕集。研究结果表明：系统总能效率(η_{en})为 57.03%，㶲效率(η_{ex})为 54.65%，系统能源节约率高达 18.6%，实现了系统 CO_2 零排放。分析了关键参数如氧气碳比(O/C)、蒸气碳比(S/C)、生物质煤互补比例和未反应气循环倍率对系统热力学性能的影响。

关键词　煤；生物质；天然气；电能

中图分类号：TK-9　　　　　　　　**文献标识码：**A

System performance of SNG and power polygeneration system with chemical looping combustion driven by hybrid coal and biomass

FAN Jun-ming[1,2], HONG Hui[1], JIN Hong-guang[1]

(1. Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, PR China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, PR China)

Abstract　In order to deal with the issues existed in traditional coal-to-SNG process, i.e. improper energy utilization and high energy penalty on CO_2 capture, this study is aimed to investigating a coal and biomass co-feed SNG and power polygeneration system with chemical looping combustion for the purpose of zero CO_2 emissions. The hybrid biomass and coal originally shifts the CO/H_2 ratio in syngas, benefited for methanation process. The function of chemical looping combustion is to meet zero-energy-penalty CO_2 capture. The thermodynamic performances show the energy efficiency (η_{en})and exergy efficiency (η_{ex})of this process can be achieved to 57.03% and 54.65%, respectively, and the primary energy saving potential is maximized to 18.6% by replacing 40 wt.% of coal with biomass. The whole net CO_2 emissions are expected to be 0 kg/h owing to the inherent separation of CO_2 by means of CLC. The influences of key parameters, including oxygen to carbon ratio (O/C), steam to carbon ratio (S/C), biomass share and unreacted gas recycling ratio, on system performances are further analysed.

Key words: coal; biomass; SNG; power

0 引言

我国资源禀赋特点为富煤、贫油、少气，这一特点使煤长期以来一直占据我国能源消费主体。传统煤直接燃烧等粗犷模式不仅造成煤利用率低下，还带来严重的环境问题。与此同时，我国天然气供应缺口逐年扩增，对外依存度顺势攀升。据预测，2020 年我国天然气缺口将达到 $(600\sim800)\times10^8$ m^3，对外依存度将高于 24%[1]。结合我国富煤和少气的能源结构特征，大力发展煤制替代天然气(SNG)技术具有广阔前景。我国第一个煤制天然气工业化项目于 2013 年建成，截止该年年底，我国已经核准了 4 个煤制天然气项目[2]。然而煤炭加工转化生产

SNG 过程存在以下三个弊端：(1)对于传统煤制 SNG 过程而言，追求最大的 SNG 产率是该过程的主要目标。因此，水汽变换调节合成气中 H_2/CO 比例十分必要，因此大量水资源被消耗，同时造成较大的不可逆损失。此外通过循环大量未反应气追求超高甲烷产率会显著提高循环功率和 SNG 合成单元不可逆损失[3]；(2)由于热量利用回收方式不合理，造成回收蒸汽产生的电力无法满足煤制 SNG 过程所需动力，须额外购电或外置发电机组，降低总能量效率；(3)虽然煤制 SNG 过程 CO_2 浓度超过 30%，但捕集 CO_2 仍需大量能耗。

针对以上弊端，本文提出了基于化学链燃烧生物质煤互补的天然气动力系统，探索煤高效转化生成 SNG 的方法，同时寻求低成本、低能耗捕集 CO_2 的途径，为煤制天然气技术发展瓶颈及难点提供潜在解决思路。

1 系统构思

1.1 流程描述

图 1 显示了基于化学链燃烧生物质煤互补天然气动力多联产系统。

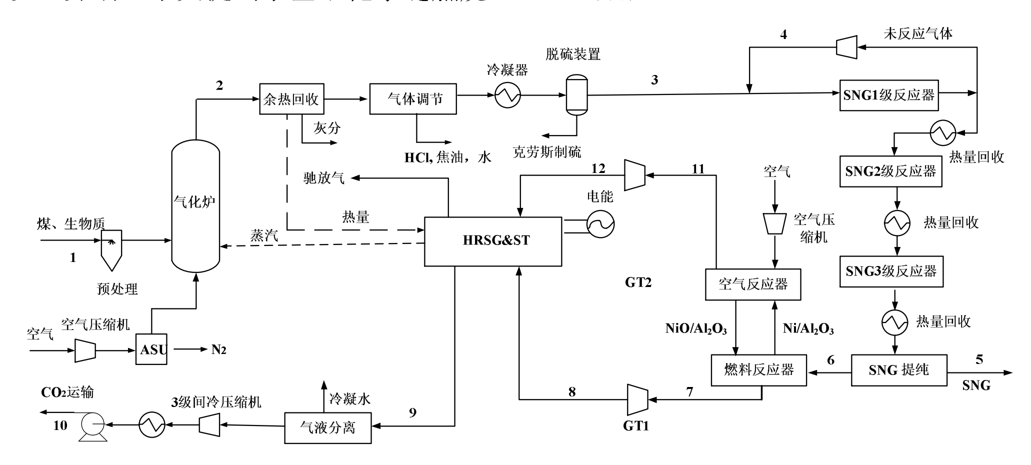


图 1 基于化学链燃烧生物质煤互补天然气动力多联产系统

Fig. 1 SNG and power polygeneration system with chemical looping combustion driven by biomass and coal.

煤和生物质首先在氧气、水蒸气作用下发生气化反应，生成主要含有 CO 和 H_2 的合成气。生成的合成气经过余热回收、气体调节后送入冷凝器降温，然后进入脱硫装置，脱除合成气中 H_2S，最后送入甲烷化合成单元。甲烷化过程释放的热量通过高温过热蒸汽回收用以推动蒸汽轮机做功发电。在甲烷化合成单元，未反应气循环倍率控制在一定比例，不再追求 CO 和 H_2 的完全转化。生成的 CH_4 和未反应完全的 CO、H_2 和 CO_2 在 SNG 提纯单元进行分离，生成符合要求的合成天然气。另一方面，未反应完全的 CO、H_2 和 CO_2 及少量 CH_4 送入化学链燃烧燃料反应器中，在氧化态氧载体(NiO)作用下完全转化为 CO_2 和 H_2O。还原态的氧载体(Ni)在空气反应器中同新鲜空气发生氧化反应，重新生成氧化态的氧载体。空气反应器和燃料反应器出口生成的高温烟气依次通过燃气轮机和余热锅炉用以发电和热量回收，余热锅炉回收的热量用以产生高温过热蒸汽推动汽轮机发电。由于燃料反应器出口烟气的组成仅为 CO_2 和 H_2O，通过简单冷凝即可分离尾气中 H_2O。CO_2 通过三级间冷压缩增压，并脱除气相 CO_2 中含有的饱和水，进而送入 CO_2 泵增压至 80 bar，最终送入管道运输。

1.2 主要特征

图 1 所示的流程图有以下几个特征：

1)利用原料煤中 C 元素含量较高，生物质原料中 H 含量较高的特点，生物质煤互补可在气化源头调整合成气中 H_2/CO 比例，降低后续甲烷化反应过程㶲损失。此外，生物质替代部分煤作为合成原料可减少煤供应量；

2)由于水汽变换过程耗水量大、㶲损失较高等缺点，取缔了水汽变换过程，合成气中 H_2/CO 比例可通过生物质和煤互补比例进行调节，这可减少煤制天然气项目的耗水量；

3)适度循环未反应气可避免甲烷合成单元由于不断增大此倍率导致的循环压缩功急剧增大和甲烷化反应过程㶲损失增大等问题；

4)利用化学链燃烧可实现零能耗捕集 CO_2 特性，

未反应气进入化学链燃烧单元实现燃烧过程的 CO_2 捕集，化学链燃烧生成尾气送入联合循环用于做功产电。

2 典型系统热力性能分析

2.1 模拟方法

煤和生物质组成特性如表 1 所示[4, 5]。系统主要参数如表 2 所示。

表 1 煤和生物质组成特性

Table 1 Composition of coal and biomass

项目	煤	生物质
工业分析 wt%(dry)		
水分	8.10	20.00
固定碳	57.30	21.44
挥发分	28.51	72.55
灰分	14.19	6.01
元素分析 wt%(dry)		
灰分	14.19	6.01
C	72.04	49.96
H	4.08	5.72
N	1.67	0.86
Cl	0.01	0
S	0.65	0
O	7.36	40.36
LHV (MJ/kg dry)	27.80	17.50

本文采用 Aspen Plus 软件对上述系统进行模拟计算，选用 PR 方法作为物性方程。采用 Aspen Plus 中已有的 Ryield 和 RGibbs 模型模拟固体燃料的热分解和气化过程。煤热解过程根据元素质量守恒，将煤分解为 H_2、N_2、S、C、O_2 及灰分等组分。煤的热解过程和气化过程机理非常复杂，本文采用 RGibbs 平衡反应器(依据 Gibbs 自由能最小化原理)生成气化合成气[6, 7]。对于压缩和透平过程，采用 Aspen Plus 中的 Compr 模型进行模拟。对于空分过程、脱硫过程和 SNG 提纯过程，利用 Aspen Plus 中的物流组分分割器(Sep)进行模拟，能耗大小依据实际过程所需能耗进行计算。

表 2 系统模拟基本参数

Table 2 Basic parameters for simulation

项目	参数
燃料进料量	10 kg/s
生物质比例	40 wt. %
空分能耗	0.325 kW h/ kg O_2
气化压力	28.5 bar
蒸汽碳比(S/C)	0.25~0.9
氧气碳比(O/C)	0.2~0.6
甲烷化工艺	TREMP^{TM} 天然气工艺
甲烷化反应温度	不超过 700 °C
甲烷化反应器压降	0.5 bar
CLC 空气反应器温度	1200 °C
氧载体组成	NiO (40 wt.%)/Al_2O_3
燃料反应器	绝热反应器
氧载体与燃料摩尔比	1.25
过热蒸汽压力	110/30/3/0.05 bar
汽轮机等熵效率	88%

2.2 评价指标

基于文献 [8]，采用多个评价指标，具体如下：

1)效率指标

热力学第一定律效率(η_{en}，能量效率)和热力学第二定律效率(η_{ex}，㶲效率)作为主要热力学指标。表达式如下所示：

$$\eta_{en} = \frac{E_{SNG} + W_{net}}{E_{coal} + E_{biomass}} \tag{1}$$

$$\eta_{ex} = \frac{W_{net} + Ex_{SNG}}{Ex_{coal} + Ex_{biomass}} \tag{2}$$

式中，下标 E 和 Ex 分别代表能量值和㶲值；W_{net} 代表系统净发电量。

2)为评价联产系统相对分产系统的性能，用能源节约率(PESR)作为主要评价指标。其定义式为在相同产品输出的情况下，联产系统相对于分产系统的能量节约率。

$$\text{PESR} = \frac{PE_{total\ ,refer?} - PE_{total}}{PE_{total\ ,refer?}} \tag{3}$$

式中，$PE_{total\ ,refer?}$表示分产系统在相同产品输出情况下所需能量，PE_{total} 表示该系统能量输入量。

在本文中，假定煤为主要的输入能量，参比系统为煤制天然气系统和煤发电系统。因此，生物质能量输入通过转化系数(x，生物质与煤品位的比值)转变为煤能量输入[9]，如下所示：

$$PE_{total} = PE_{coal} + xPE_{biomass} \tag{4}$$

对于分产系统，本文选取燃煤锅炉发电作为参比系统(平均效率为 33%)，根据大唐集团煤制天然气项目和美国大平原煤制天然气项目的数据取 SNG 分产系统效率(η_{SNG})为 54.5% [3]。

$$PE_{total\ ,refer?} = \frac{W}{\eta_e} + \frac{E_{SNG}}{\eta_{SNG}} \tag{5}$$

3 结果分析与讨论

3.1 设计工况热力学分析

本文提出的新系统核心在于生物质与煤互补促进了甲烷化反应过程，同时化学链燃烧实现了零能耗的 CO_2 捕集。表 3 显示了新系统热力学性能。表 4 显示了新系统能源节约率。

表 3 新系统设计点热力学性能

Table 3 Thermodynamic performance of novel system

项目	数值
系统输入能量, MW	236.8
SNG 输出能量, MW	123.5
电能输出，MW	11.6
系统内部耗功，MW	
空分过程，MW	8.3
脱 H_2S 过程，MW	0.8
SNG 提纯过程，MW	2.9
压缩耗功，MW	7.5
η_{en}	57.03%
η_{ex}	54.65%
CO_2 排放量，kg/h	0

表 4 联产系统能源节约率

Table 4 PESR of polygeneration system

项目	联产系统	产电系统	SNG 单产系统
系统输入能量, MW	236.8	35.2	226.6
折算煤输入能量，MW	213		
SNG 输出能量, MW	123.5	-	123.5
电能输出，MW	11.6	11.6	-
PESR(%)	18.6		

由表 3 和表 4 可知，在设定条件下，当 40 wt. % 煤输入被生物质取代时，该联产系统的热力学第一定律效率(η_{en})能达到 57.03%，热力学第二定律效率(η_{ex})能达到 54.65%。在相同产品输出的情况下，该联产系统相对于分产系统的能源节约率达到 18.6%。这些结果揭示了生物质煤互补能将低品位生物质能提高至高品位合成气，同时改变合成气中 H_2/CO 比例，有利天然气合成。

3.2 参数分析

影响该联产系统的主要参数包括生物质与煤互补比例，氧气碳比(O/C)和蒸汽碳比(S/C)以及未反应气循环倍率。生物质与煤互补的优势在于：由于煤炭中 C 元素较多，生物质中 H 元素较多，不同互补比例会影响合成气中 H_2/CO 比例，从而对后续甲烷化反应过程产生影响。O/C 和 S/C 会影响气化过程反应平衡特性，进而调节合成气中 H_2/CO 比例。未反应气循环倍率直接影响反应气体转化率和甲烷生成率，因此也会影响系统性能。由此，本文考虑以上四个参数对系统性能的影响。

(1)氧碳比(O/C)对系统性能影响规律分析

O/C 决定了固体燃料中碳的转化率，图 2 显示了 O/C 和生物质煤互补比例对合成气产率的影响。由图可知，当生物质煤互补比例由 10%增加至 40%时，合成气产率均在 O/C=0.4 时取得最大值。此外，随着生物质煤互补比例提高，合成气产率有小幅降低。这是由于生物质中 C 含量相比于煤中 C 含量较少，减少了合成气中 CO 生成量。

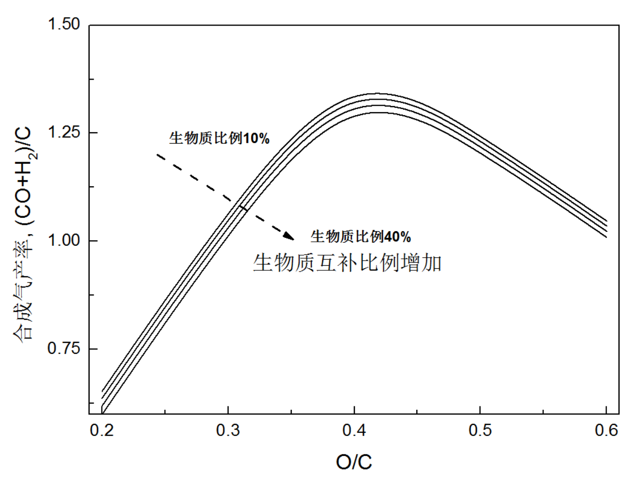


图 2 O/C 和生物质煤互补比例对合成气产率的影响

Fig. 2 Effect of O/C and biomass share on syngas yield

(2)水碳比(S/C)对系统性能影响规律分析

图 3 显示了 S/C 比对合成气 H_2/CO 比例调整和第一级 SNG 反应器不可逆损失的影响。由图可见，增加 S/C 有利于改善合成气中 H_2/CO 比例，这是由于水汽变换反应促进了 H_2 生成，消耗了 CO。另一方面，随着 S/C 比提高，第一级 SNG 反应器不可逆损失不断增加。这主要是由于 S/C 比增加改善了合成气中 H_2/CO 比例，但同时增加了合成气中 CO_2 含量，CO_2 增多不利于甲烷化反应进行。

当生物质取代部分煤作为进料原料时，合成气中 H_2/CO 比例随着生物质煤互补比例的增加不断升高。如当 S/C=0.4 时，合成气中 H_2/CO 从 0.69(无生物质进料)增加至生物质煤互补比例为 0.4 时的 0.83。这是利用了生物质中 H 元素较多，煤中 C 元素较多的特性，通过互补达到改善合成气中 H_2/CO 比例，从而促进甲烷化反应的目的。另一方面，随着生物质煤互补比例增加，合成气中 H_2/CO 比例增加，甲烷化反应越易进行，因此第一级 SNG 反应器不可逆损失显著减小。

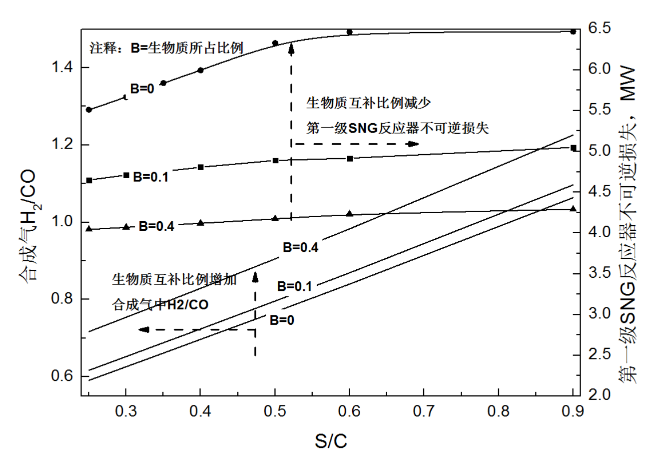


图 3 S/C 比对合成气 H_2/CO 比例调整和第一级 SNG 反应器不可逆损失的影响

Fig. 3 Effect of S/C on H_2/CO of syngas and exergy destruction of first SNG reator

图 4 显示了 S/C 和生物质煤互补比例对系统效率的影响。由图可见，当无生物质进料(B=0)且 S/C 在区间 0.25~0.6 之间变化时，随着 S/C 增加，系统总能效率(η_{en})从 57.40%增加至 60.37%，系统㶲效率(η_{ex})从 55.72%增加至 58.83%，增长约 3 个百分点。然而当 S/C 继续增大时，系统能量效率开始降低。如前所示，S/C 增加有利于提高合成气中 H_2/CO 比例，促进甲烷化反应进行，因此 SNG 生成量不断增加。然而 S/C 增加会加剧蒸汽消耗量，减少可用于做功发电的蒸汽量，因此发电量减少。当 S/C 大于 0.6 后，SNG 产量增幅不足以弥补系统产电量降低，因此系统能量效率开始降低。

当生物质煤互补比例增加至 0.4 时，系统效率随 S/C 变化趋势与前述相似，系统效率有所降低，系统的最优总能效率(η_{en})为 57.30%，㶲效率为 54.93%，相比于无生物质煤互补时的最优总能效率(η_{en}=60.37%)减少了约三个百分点。

此外，可以看出，当生物质煤互补比例达到 0.4 时，S/C 最优值从无生物质进料的 0.6 降低至 0.4，因此能降低耗水量。这也表明生物质煤互补除了能提高合成气中 H_2/CO 比例，降低 SNG 反应器不可逆损失以外，还能利用生物质中含水量较多这一特性，降低合成过程耗水量。

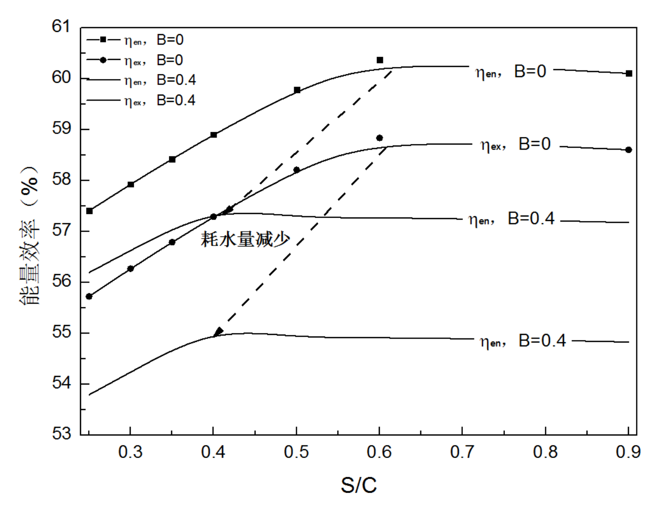


图 4 S/C 比和生物质煤互补比例对系统效率的影响

Fig. 4 Effect of S/C and biomass share on system efficiency

(3)未反应气循环倍率对系统性能影响规律分析

未反应气循环倍率(RR)定义为未反应气体循环流量(质量基准)同原料气流量的比值。图 5 显示了未反应气循环倍率对第一级 SNG 反应不可逆损失的影响。由图可见，当 RR/(RR+1)增加至约 0.8 时(无生物质进料)，随着循环比不断增加，第一级 SNG 反应器㶲损失也在不断增加，但增幅有限，继续提高未反应气循环倍率会显著增加反应器㶲损失，此点即为“拐点”。由图可见，当达到“拐点”后，SNG 输出量虽有所增加，但增幅太小。这一现象表明通过增加循环比尽可能提高原料气转化率和甲烷生成率的“吃干榨净”思想造成传统煤制合成天然气工艺过程能耗较大，为了一味追求合成天然气产率，用巨大的能量损失带来了小幅度 SNG 产率增加。

此外，当生物质煤互补比例从 0 增加至 0.4 时，SNG 反应器不可逆损失随着未反应气循环倍率增加的变化趋势逐渐平缓，即拐点后曲线变化趋势越来

越平缓。生物质和煤互补能有效改善合成气中 H_2/CO 比例，降低甲烷化反应难度，因此反应器不可逆损失随着生物质比例增大呈现不断降低的趋势，且"拐点"现象愈加不明显。

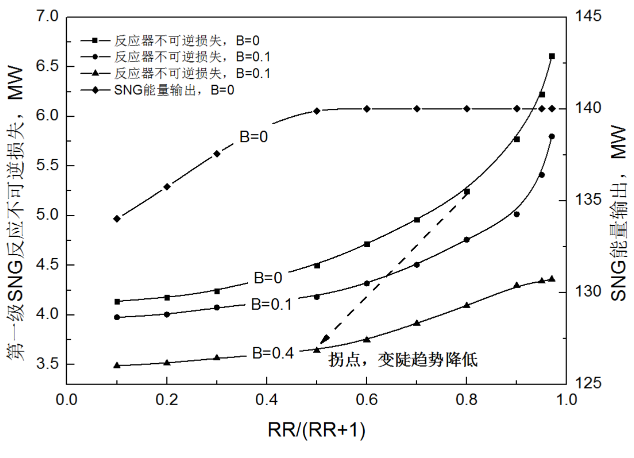


图 5 未反应气循环倍率对第一级 SNG 反应不可逆损失影响

Fig. 5 Effect of RR on exergy destruction of first SNG reaction

图 6 显示了未反应气循环倍率对系统总能效率和 PESR 的影响。从图中可以看出，当无生物质进料时 (B=0)，系统效率和能源节约率 (PESR) 均随着 RR/(RR+1)呈现先增加后减小的趋势。当未反应气循环倍率增加时，合成天然气生成率增加，但当循环倍率增加至 0.7 后，系统效率开始下降，这主要是由于循环功率增加导致的。然而系统 PESR 随着 RR/(RR+1)增大一直减小，但幅度不大，这主要是由于未反应气循环功增大降低了联产系统发电量。另一方面，生物质进料(生物质煤互补配比为 0.4)导致系统效率降低约 3 个百分点，这是生物质和煤热值差距引起的。

此外，采用生物质能显著提高系统的能源节约率(PESR)，从图中可以看出，当生物质煤互补配比达到 0.4 时，PESR 较无生物质进料时提高了约 4 个百分点。这说明了生物质煤互补将生物质品位提高至合成气品位，进而用以合成 SNG 和发电。

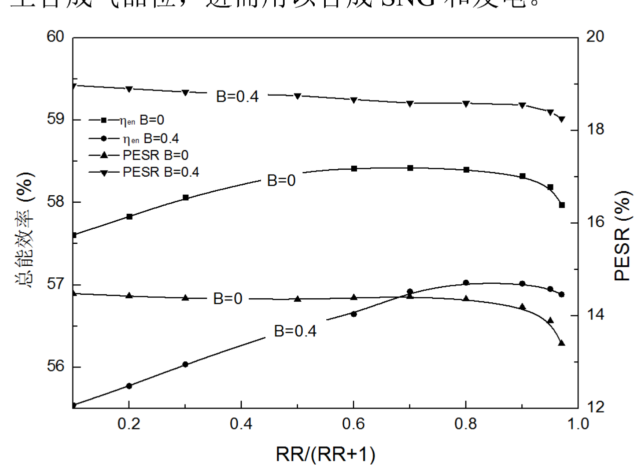


图 6 未反应气循环倍率对系统效率和 PESR 的影响

Fig. 6 Effect of RR on system efficiency and PESR

4 结论

为解决传统煤制天然气过程存在的能量利用不合理、碳捕集能耗过高等问题，提出了基于化学链燃烧生物质煤互补天然气动力多联产系统。在标况条件下，系统总能效率(η_{en})为 57.03%，㶲效率(η_{ex})为 54.65%，系统能源节约率可达到 18.6%，实现了系统 CO_2 零排放。生物质与煤互补提高了合成气中 H_2/CO 比例，促进甲烷化反应过程，因此生物质煤互补比例提高能减少反应过程不可逆损失，降低过程耗水量，同时提高系统能源节约率。

参考文献

[1] 黄平辉, 张淑英, 秦启荣,等. 中国天然气资源现状、需求展望及对策[J]. 新疆石油地质, 2005, 26(1):105-107.

HUANG Pinghui, ZHANG Shuying, QIN Qirong, etc, The situation, demand and countermeasures for natural gas resources in China [J], Xinjiang Petroleum Geology, 2005, 26(1):105-107.

[2] 韩景宽, 周淑慧, 田瑛,等. 从市场供需看我国煤制天然气发展前景[J]. 天然气工业, 2014, 34(7):115-122.

HAN Jingkuan, ZHOU Shuhui, TIAN Ying, etc, Prospect of coal-based synthetic natural gas (SNG) projects from the perspective of market supply and demand [J]. Natrual gas industry, 2014, 34(7):115-122.

[3] 李胜, CO_2 捕集能耗最小化机理及煤制天然气动力多联产系统 [D], 北京，中国科学院研究生院(工程热物理研究所), 2012.

LI Sheng, The mechanism of minimal energy penalty for CO_2 capture and the study on coal-based polygeneration system for cogenerating substitute natural gas and power [D], Beijing, Chinese academy of science (Institute of Engineering Thermophysics), 2012.

[4] Muresan M, Cormos C C, Agachi P S. Techno-economical assessment of coal and biomass gasification-based hydrogen production supply chain system[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2013, 91(8):1527-1541.

[5] Larson E D, Fiorese G, Liu G, et al. Co-production of decarbonized synfuels and electricity from coal + biomass with CO_2[J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(1):28-42.

[6] Abdelouahed L, Authier O, Mauviel G, et al. Detailed

Modeling of Biomass Gasification in Dual Fluidized Bed Reactors under Aspen Plus[J]. Energy Fuels, 2012, 26(6):3840-3855.
[7] Porrazzo R, White G, Ocone R. Techno-economic investigation of a chemical looping combustion based power plant[J]. Faraday Discussions, 2016, 192.
[8] Li S, Jin H, Gao L. Cogeneration of substitute natural gas and power from coal by moderate recycle of the chemical unconverted gas[J]. Energy, 2013, 55(55):658-667.
[9] Lin H, Jin H, Gao L, et al. A polygeneration system for methanol and power production based on coke oven gas and coal gas with CO 2, recovery[J]. Energy, 2014, 74(2):174-180.

第一作者： 范峻铭，北京市海淀区北四环西路 11 号中科院工程热物理研究所，18701009257，fanjunming@iet.cn